

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085013 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/58,
228/02, 212/14, 226/02, 222/02, C04B 24/16

Ledererzeile 31, 83512 Wasserburg (DE). HUBER, Uwe
[DE/DE]; Kanalstrasse 10, 84518 Garching (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03694

(74) Anwälte: WEICKMANN, Franz, Albert usw.; Weick-
mann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2003 (09.04.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 682.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SKW POLYMERS GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPINDLER, Chris-
tian [DE/DE]; Marienplatz 25, 83512 Wasserburg (DE).
PLANK, Johann [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9,
83308 Trostberg (DE). FENCHL, Andrea [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE COPOLYMERS BASED ON OLEFINIC SULFONIC ACIDS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE COPOLYMERE AUF BASIS VON OLEFINISCHEN SULFONSÄUREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to water-soluble copolymers based on olefinic sulfonic acids, olefinic dicarboxylic acids, vinyl amides and vinyl ethers and/or allyl ethers and/or bisacryl derivatives. The invention also relates to a method for producing said copolymers and to the use of the same as water retention agents, thickening agents, or antisegregation agents for aqueous building material systems containing hydraulic binding agents such as cement, lime, gypsum, anhydrite etc., or for clay suspensions, preferably based on bentonite.

(57) Zusammenfassung: Es werden wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren, olefinischen Dicarbonsäuren, Vinylamiden sowie Vinyl- und/oder Allylethern und/oder Bisacryl-Derivaten beschrieben sowie Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Copolymere als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten, oder für Tonsuspensionen vorzugsweise auf Basis von Bentonit.

WO 03/085013 A2

**Wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren,
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung**

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren, olefinischen Dicarbonsäuren, Vinylamiden sowie Vinyl- und/oder Allylethern, die als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel in Gips- und Zementmörteln, wie sie z.B. in Form von Putzmörteln Anwendung finden, sowie in Tonsuspensionen eingesetzt werden können.

Zement- und Gipsmörtel werden in der Bauindustrie eingesetzt, um verschiedene keramische Materialien und Oberflächenverkleidungen mit dem Untergrund zu verbinden oder aber Oberflächen zu verkleiden (Putzmörtel). Dabei muss verhindert werden, dass Anmachwasser durch Kapillarkräfte von porösen Untergründen dem Mörtel entzogen wird. Dies gelingt durch den Zusatz von Wasserretentionsmitteln. Diese können entweder durch ihre chemische Struktur (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen) Wasser an sich binden oder zur Ausbildung eines dichten Filterkuchens des Mörtels auf dem Untergrund führen. So werden z.B. in der EP-A 1 090 889 Mischungen aus Ton und Guar als Wasserretentionsmittel beschrieben. Die Druckschriften DE 195 43 304 A1 und US 5,372,642 offenbaren Cellulosederivate als Wasserretentionsmittel.

Darüber hinaus werden Mörteln oft Stellmittel zugesetzt, um das Abfließen des Mörtels aus auszubessernden Spalten oder von vertikalen Flächen zu vermeiden. Dies wird oft durch den Zusatz von Cellulose- und/oder Stärkederivaten erreicht. So werden gemäß EP-A 773 198 Stellmittel, die zumindest einen Cellulose- und einen Stärkeether enthalten, offenbart. Gemäß EP-A 0 445 653 und DE 195 34 719 A1 werden Stellmittel

- 2 -

beschrieben, die neben Cellulosederivaten das Tonmineral Hektorit enthalten. Aus der EP-A 0 630 871 sind Verdickersysteme bekannt, die neben einem Celluloseether mindestens ein ionisches oder nichtionisches Tensid enthalten.

5

Suspensionen quellbarer Tone werden im Grund- und Erdbau zur Herstellung von erdreichstützenden Flüssigkeiten bei Ausschachtungen eingesetzt. Beispielsweise sei hier der Schlitzwandbau, die Schacht-, Brunnen- und Senkkastenabsenkung erwähnt (siehe auch: F. Weiss, "Die
10 Standfestigkeit flüssigkeitsgestützter Erdwände" in Bauingenieurpraxis 70 (1967)).

Die entsprechend dem Stand der Technik eingesetzten Cellulosederivate besitzen den Nachteil, dass sie das Versteifen der Zementmörtel verzögern.
15 Dies ist jedoch in vielen Fällen unerwünscht, da für die Weiterverarbeitung eine relativ zügige Versteifung des Mörtels besser ist. Aus diesem Grund müssen Zementschlämmen oft noch Beschleuniger zugemischt werden, was jedoch wegen der Notwendigkeit einer exakten Dosierung in der Praxis nicht unproblematisch ist.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Copolymere bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern technisch einfach herstellbar sind und den entsprechenden Baustoffsystemen gute anwendungstechnische
25 Eigenschaften im Verarbeitungs- und erhärteten Zustand verleihen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst.

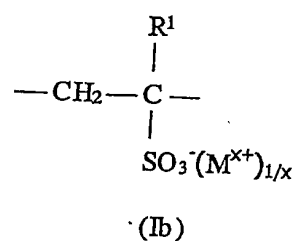
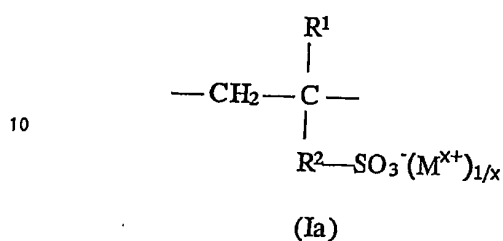
30

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Copolymere als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel

- 3 -

eingesetzt werden können, ohne hierbei die Ansteif- und Versteifungszeiten zu verlängern.

Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens vier Struktureinheiten a), b), c) und d). Die erste Struktureinheit a) leitet sich von olefinischen Sulfonsäuren der Formel (Ia) und/oder (Ib) ab:



wobei

- $\text{R}^1 =$ Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$,
 $\text{R}^2 =$ $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ en, $\text{Carboxy-C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ en,
 $\text{Carboamido-C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ en oder Phenylen
 $\text{M} =$ Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder
 dreiwertigen Metallkation
 und
 $x = 1$ bis 3
 bedeuten.

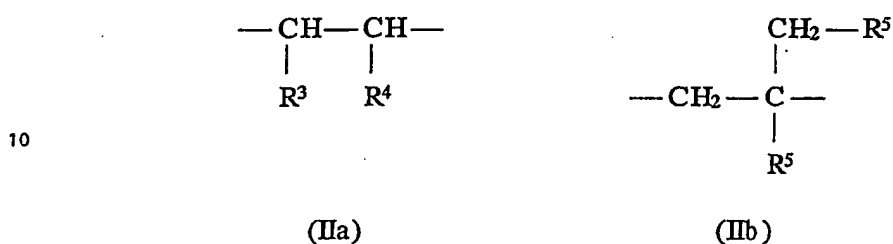
Als einwertige Metallkationen werden hierbei vorzugsweise Alkali-Ionen, insbesondere Natrium- und Kalium-Ionen, als zweiwertige Metallkationen Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen sowie als dreiwertige Kationen Aluminium- oder Eisen-Ionen eingesetzt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform stellen in der Formel (Ia) $\text{R}^1 =$ Wasserstoff und $\text{R}^2 = \text{-CO-NH-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$ dar.

Die Struktureinheit a) leitet sich von Monomeren wie z.B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure,

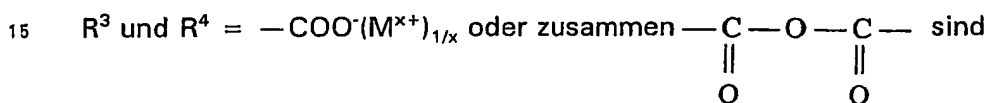
- 4 -

Vinylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure bzw. deren Salzen ab. Besonders bevorzugt sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie deren Salze.

- 5 Die zweite Struktureinheit b) entspricht der Formel (IIa) und/oder (IIb):



wobei



M = Wasserstoff, Ammonium oder ein ein-, zwei- oder dreiwertiges

20 Metallkation

und

x = 1 bis 3

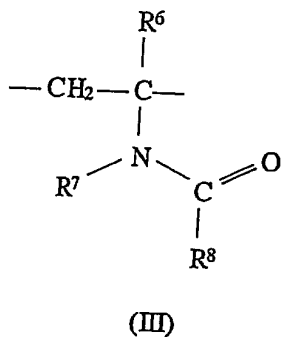
bedeuten.

- 25 Bevorzugt sind als einwertige Metallkationen wiederum Alkalikationen (Na, K), als zweiwertige Metallkationen Erdalkalikationen (Ca, Mg) und als dreiwertige Metallkationen Aluminium- und Eisen-Ionen anzusehen.

30 Als Monomere, welche die Struktur(en) (IIa) und/oder (IIb) bilden, kommen vorzugsweise Maleinsäure und deren Salze sowie Maleinsäureanhydrid, aber auch Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Salze in Frage.

- 5 -

Die dritte Struktureinheit c) entspricht der Formel (III):



wobei

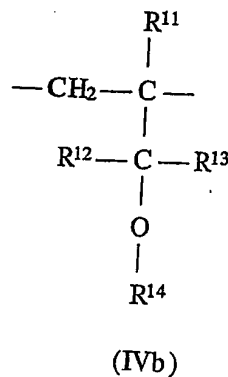
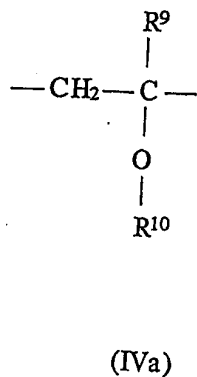
R^6 = Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_5\text{-Alkyl}$

R^7 und R^8 = Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{-Alkyl}$ oder zusammen $\text{---(CH}_2\text{)}_\gamma\text{---}$ sind sowie

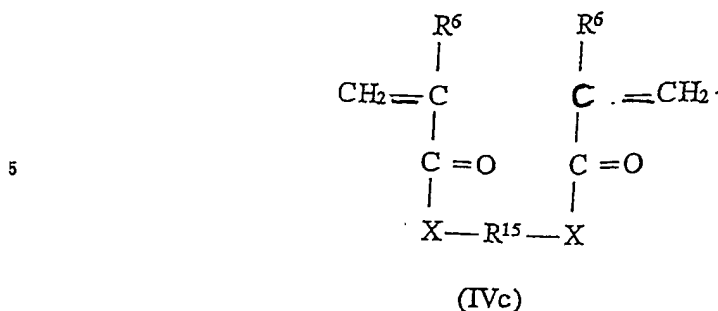
γ = 3 bis 7, insbesondere 3 bis 5, bedeuten.

Als Monomere, welche die Struktureinheit c) bilden können, werden vorzugsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, aber auch N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid sowie N-Methyl-N-Vinylacetamid verwendet.

Die vierte Struktureinheit d) entspricht der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc):



- 6 -



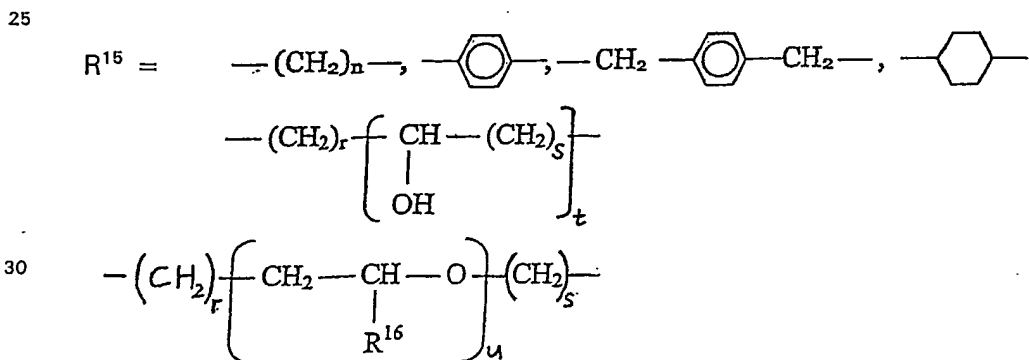
wobei

10 $\text{R}^9 =$ Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$

$\text{R}^{10} =$ $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$,
 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$ oder hydroxylterminiertes Mono- oder
Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-alkylenoxy}$ (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten),
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$,
15 $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Hydroxyaryl}$

R^1 , R^{12} und $\text{R}^{13} =$ Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ und

$\text{R}^{14} =$ Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$,
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$ oder hydroxylterminiertes
Mono- oder Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-Alkylenoxy}$ (mit 1 bis 400
20 Alkylenoxy-Einheiten), $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$,
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Hydroxyaryl}$ oder
gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n), z.B. mit 1 bis 3
Hydroxylgruppen substituierte $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylensulfonsäuren}$
sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze



- 7 -

X = O, NH

n = 1 bis 6 darstellen

r,s = 0 bis 5

5 t = 1 oder 2

u = 1 bis 50

und

R⁶ oben genannte Bedeutung besitzt.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen in den Formeln (IVa) und/oder (IVb) die C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl-, C₇-C₂₀-Hydroxyalkylaryl- und C₆-C₁₀-Hydroxylaryl-Reste für R¹⁰ und R⁴ eine oder mehrere, z.B. 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 Hydroxylgruppen auf.

15 Außerdem stehen in der Formel (IVa) vorzugsweise R⁹ für Wasserstoff und R¹⁰ für einen C₁-C₁₆-Hydroxyalkyl- oder einen methyl- oder hydroxyl-terminierten Mono- oder Poly-C₂-C₃-Alkylenoxy-Rest.

20 Schließlich bedeuten in der Formel (IVb) R¹¹, R¹² und R¹³ vorzugsweise Wasserstoff sowie R¹⁴ vorzugsweise 2,3-Dihydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl-3-sulfonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Salze.

25 Bei den Monomeren, welche die Struktureinheit (IVa) bilden, sind Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolvinylether, Vinyloxobutylpolyethylenglykol (hydroxy- oder alkylterminiert), 2-Aminoethylvinylether, Glycidylvinylether sowie Butyl- oder Isobutylvinylether als bevorzugt anzusehen.

30 Als Monomere, welche die Struktureinheit (IVb) bilden, werden bevorzugt 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure und deren Salze, 3-Allyloxy-1,2-propandiol, Allylglycidylether, Allylethylether,

- 8 -

2-Allyloxyethanol sowie 1,1,1-Tris(hydroxymethylpropan)monoallylether eingesetzt.

Als Monomere, welche die Struktureinheit (IVc) bilden, kommen vorzugsweise Bis-acrylamide und Bis-acrylsäureester in Frage, die über eine Alkyden-, Phenyl-, Benzyliden-, Cyclohexyliden-, Hydroxyalkylen- oder Oxyalkylen-Gruppe miteinander verbunden sind.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, dass die Copolymere 5 bis 93 Gew.-% der Struktureinheiten a), 1 bis 50 Gew.-% der Struktureinheiten b), 5 bis 93 Gew.-% der Struktureinheiten c) sowie 1 bis 25 Gew.-% der Struktureinheiten d) enthalten, wobei sich die Komponenten a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren.

Vorzugsweise verwendete Copolymere enthalten 40 bis 83 Gew.-% Struktureinheiten a), 5 bis 48 Gew.-% Struktureinheiten b), 5 bis 53 Gew.-% Struktureinheiten c) und 1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten d), wobei sich a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen.

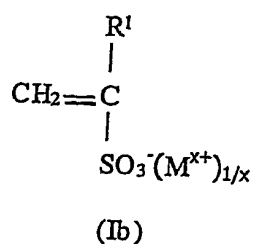
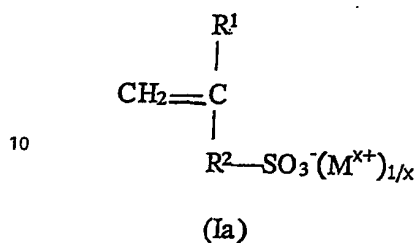
Die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Struktureinheiten so einzustellen, dass die Copolymere ein Molekulargewicht von 10.000 bis 3.000.000 g/mol, insbesondere von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere lassen sich durch eine Reihe von Polymerisationsverfahren herstellen. Zur Herstellung eignet sich die Polymerisation in Substanz, in Lösung, in inverser Emulsion sowie die Suspensionspolymerisation in organischer kontinuierlicher Phase, Fällungspolymerisation und Gelpolymerisation. Bevorzugt wird in Lösung

- 9 -

polymerisiert oder durch Gelpolymerisation synthetisiert, besonders bevorzugt in Wasser als Lösemittel.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere bei dem man eine Polymerisation von Monomeren der Formel (Ia) und/oder (Ib)



mit

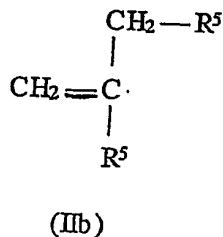
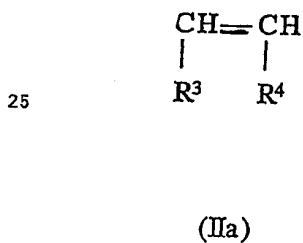
R^1 = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl,

R^2 = C_1 - C_{20} -Alkylen, Carboxy- C_1 - C_{20} -Alkylen, Carboamido- C_1 - C_{20} -Alkylen oder Phenylen

M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

x = 1 bis 3, insbesondere in einer Menge von 5 bis 93 Gew.-%, sowie der Formel (IIa) und/oder (IIb)



wobei

R^3 und R^4 = $-\text{COO}^-(\text{M}^{x+})_{1/x}$ oder zusammen $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ sind,

- 10 -



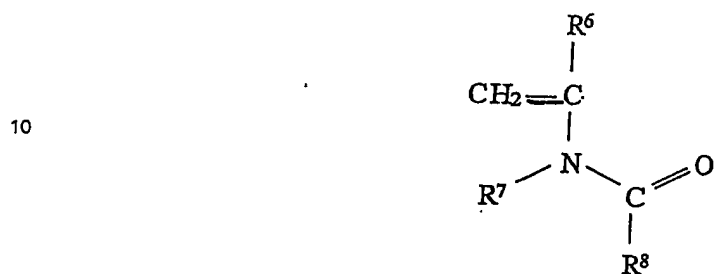
M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

5 x = 1 bis 3, insbesondere in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%

sowie

der Formel (III)



(III)

15 wobei

R^6 = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl

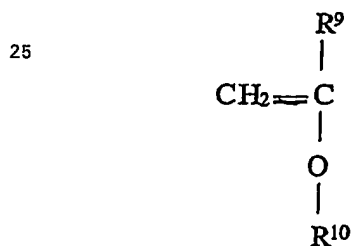
R^7 und R^8 = Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl oder zusammen $-(CH_2)_y-$ sind

und

20 y = 3 bis 7, insbesondere in einer Menge von 5 bis 93 Gew.-%,

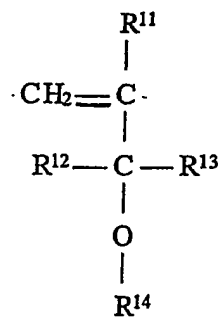
sowie

der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc), insbesondere in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%



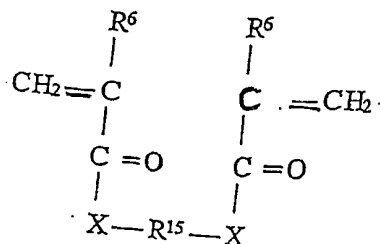
(IVa)

30



(IVb)

- 11 -



(IVc)

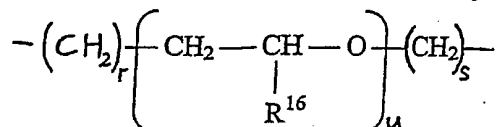
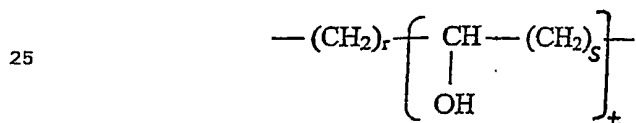
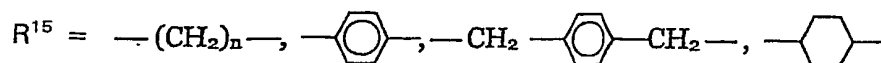
mit

10 $\text{R}^9 =$ Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl

$\text{R}^{10} =$ C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Hydroxyaryl

15 R^{11} , R^{12} und $\text{R}^{13} =$ Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl und

$\text{R}^{14} =$ Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -Alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte C_1 - C_{20} -Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze



30

$\text{R}^{16} = \text{H}, \text{CH}_3$

- 12 -

 $X = O, NH$ $n = 1 \text{ bis } 6$ $r, s = 0 \text{ bis } 5$ $t = 1 \text{ oder } 2$ 5 $u = 1 \text{ bis } 50$

und

wobei R^6 oben genannte Bedeutung besitzt,in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen von -5 bis 120°C durchführt.

10

Zur inversen Emulsionspolymerisation der erfindungsgemäßen Copolymere werden die Monomere in wässriger Phase gelöst und mit Hilfe eines Schutzkolloids in einem gängigen organischen Lösemittel, wie Cyclohexan, Toluol, Heptan, Petrolether oder Mineralöle emulgiert und mit Hilfe eines handelsüblichen, in organischen Lösemitteln löslichen Initiators wie Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril gestartet.

Die Suspensionspolymerisation in organischer kontinuierlicher Phase unterscheidet sich hinsichtlich der inversen Emulsionspolymerisation im gewählten Initiator, wobei ein wasserlösliches Initiatorsystem verwendet wird. Oft sind die dabei erhaltenen Polymerpartikel größer als in der inversen Emulsionspolymerisation.

Werden die erfindungsgemäßen Copolymere nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation synthetisiert, so eignen sich als Lösemittel vor allem wasserlösliche C_1 - C_5 -Alkanole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol. Besonders letzteres ist aufgrund seiner geringen Übertragungskonstante bevorzugt, wenn Polymere mit großen Molekulargewicht hergestellt werden sollen. Während der Fällungspolymerisation präzipitiert das Polymer als Pulver und kann durch einfaches Abfiltrieren isoliert werden.

30

- 13 -

Sollen hohe Molekulargewichte erzielt werden, ist die Gelpolymerisation besonders gut geeignet. Hierbei wird das Monomer in einem Lösemittel gelöst, wobei der Monomergehalt der wässrigen Lösung meist 25 bis 75 Gew.-% beträgt. Durch Polymerisation entsteht ein hochmolekulares Gel,
5 das anschließend zerkleinert und getrocknet werden kann.

Alle Polymerisationen werden in einem Temperaturbereich von -5 bis 120 °C gestartet. Bevorzugt wird eine Starttemperatur zwischen 5 und 90 °C. Die Reaktionen können unter Normaldruck oder erhöhtem Druck
10 durchgeführt werden. Die Initiierung und Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre ist in einigen Fällen von Vorteil.

Die Polymerisation kann auf verschiedene Weise initiiert werden. Sie kann thermisch durch geeignete Initiatoren gestartet werden, wobei hierbei
15 vorzugsweise Azoverbindungen eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist die Initiierung durch den photochemischen Zerfall geeigneter Initiatoren. Bevorzugt werden α -substituierte Carbonylverbindungen wie Benzoin- oder Benzilderivate eingesetzt. Diesen lichtsensitiven Initiatoren kann wahlweise ein Photosensibilisierer zugesetzt werden.

20 Viele Polymerisationsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere führen zu hohen Molekulargewichten. Kleinere Molekulargewichte werden erhalten, wenn man der Reaktionslösung Substanzen mit großen Übertragungskonstanten zusetzt. Mehrfunktionelle
25 Amine wie Tetraethylenpentamin, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol und Mercaptane wie Mercaptoethanol sind hierbei bevorzugt. Die Verwendung von Allylethern als Comonomer resultiert ebenfalls in Produkten mit vergleichsweise geringen Molekulargewichten.

30 Je nach eingesetztem Verfahren können die Polymerisationen unterschiedlich stark exotherm verlaufen. Die Wärmeentwicklung zu Beginn

- 14 -

der Polymerisation kann durch den Zusatz geeigneter Moderatoren reduziert werden, wobei hierfür bevorzugt Alkylamine verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerverbindungen eignen sich hervorragend als
5 Wasserretentionsmittel, Verdickungs- oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die mineralische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips und Anhydrit usw. enthalten, oder für Tonsuspensionen vorzugsweise auf Basis von Bentonit.

10 Die bevorzugten Einsatzmengen der erfindungsgemäßen Copolymeren liegen hierbei in der Regel zwischen 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten Baustoffsystems.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen ausgezeichnete
15 Wasserrückhalte-, Verdickungs- und Antisegregationseigenschaften, ohne hierbei die Ansteif- und Versteifungseigenschaften zu verlängern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

20 Beispiele

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

25 11,9 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS sowie 3,2 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit weiterem Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 7 g N-Vinylpyrrolidon und 1,6 g 3-Allyloxy-2,3-epoxypropan zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 50 °C erwärmt.
30 Nach Zugabe von 0,3 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 50 °C gerührt.

- 15 -

Beispiel 2:

11,9 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS und 1,6 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH-Wert mit weiterem Calciumhydroxid auf 6 eingestellt. Anschließend wurden 8,6 g N-Vinylcaprolactam zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 4,4 g Vinyloxybutylenpolyethylenglykol (MW ca. 500 g/mol) und 0,3 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 50 °C gerührt.

10

Beispiel 3 (Gelpolymerisation):

14,34 g Natriumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS und 2,9 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH-Wert mit weiterem Natriumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 15 g N-Vinylacetamid und 21,3 g N-Vinylformamid zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 55 °C erwärmt. Nach Zugabe von 4,6 g einer 40 %-igen Lösung von 3-Allyl-2-hydroxypropansulfonsäure Natriumsalz und 0,3 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 55 °C stehen gelassen.

20

Beispiel 4:

64 g Calciumhydroxid wurden in 800 g Leitungswasser suspendiert, 245 g AMPS und 23 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit weiterem Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 34 g N-Vinylcaprolactam zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 6 g Hydroxybutylvinylether und 1,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 60 °C gerührt.

30

Beispiel 5:

11,6 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS sowie 1,2 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit weiteren Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 25,8 g
5 N-Vinylcaprolactam und 1,4 g Methylenbisacrylamid zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 62 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0,6 g Tetraethylenpentamin und 0,85 g Natriumpersulfat wurde die Reaktion 3 Stunden bei 60 °C gerührt.

10 Anwendungsbeispiele:

Die erfindungsgemäßen Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Antisegregations-, Verdickungs- und Wasserretentionsmittel für Gipsleime, Zementschlämmen und Tonsuspensionen untersucht.

15

Beispiel 6:

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere als Antisegregationsmittel für Zementschlämmen wurde nach DIN EN 480-4 bestimmt. Hierzu wurden 1500 g Zement CEM I 42,5 R mit 900 g Leitungswasser und 7,5 g Polymer
20 vermischt, 900 mL in einen Messzylinder abgefüllt, das Blutwasser nach bestimmten Zeiten abgezogen und dessen Masse in g bestimmt. Es wurden die folgenden akkumulierten Werte erhalten (Tabelle 1):

25

30

- 17 -

Tabelle 1: Blutwasserwerte für CEM I 42,5 R Zement ($w/z = 0,6$; $0,5$ Gew.-% Polymer bezogen auf Zement)

Polymer	Blutwasser (g) nach		
	10 min	60 min	120 min
-	3,9	75,1	134,4
1	0,1	0,2	0,2
2	0,2	0,2	0,2
3	0,2	0,2	0,2
4	0,7	0,8	0,8

Beispiel 7:

Die erfindungsgemäßen Polymere sind ebenfalls als Wasserretentionsmittel für Zementschlämmen geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Zementschlämmen wurde nach DIN 18 555 bestimmt. 350 g CEM I 42,5 R Zement wurden mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g Polymer vermischt und homogenisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Wasserrückhaltevermögen der erfindungsgemäß beschriebenen Polymere in CEM I 42,5 R Zementschlämmen

Polymer	Wasserrückhaltevermögen (%)
-	64,8
1	98,2
2	98,4
3	99,0
4	97,8
5	89,5

Beispiel 8:

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere von Zementschlämmen wurde mit Hilfe des Fließmaßes bestimmt. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose gewählt. Es wurden 0,75 g Polymer in 180 g Leitungswasser gelöst und anschließend 300 g Zement CEM 1 42,5 R zugegeben. Die Schlämme wurde 60 sec stehengelassen und danach 120 sec intensiv verrührt. Die Schlämme wurde in einen auf einer Glasplatte stehenden Vicat-Ring ($H = 40$ mm, $d_{\text{klein}} = 65$ mm, $d_{\text{groß}} = 75$ mm) randgleich eingegossen. Der Vicat-Ring wurde 2 cm angehoben und ca. 5 sec über der ausfließenden Schlämme gehalten. Der Durchmesser der ausgeflossenen Schlämme wurde an zwei zueinander senkrecht liegenden Achsen gemessen. Die Messung wurde einmal wiederholt. Das arithmetische Mittel aller vier Messwerte ergibt das Fließmaß. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Fließmaß der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten CEM 1 42,5 R Zementschlämmen

Polymer	Fließmaß cm
-	26,0
Methylcellulose (Referenz)	22,0
1	19,5
2	21,5
3	20,0
5	23,0

Beispiel 9:

Die erfindungsgemäßen Polymere sind als Wasserretentionsmittel für Gipsleime geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Gipsleime wurde nach DIN 18

- 19 -

555 bestimmt. 350 g β -Halbhydrat wurden mit 210 g Leitungswasser, 0,25 g Retardan®P (Verzögerer für Gipse der Firma Tricosal, Illertissen) und 2,5 g Polymer vermischt und homogenisiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden gegen eine handelsübliche Methylcellulose verglichen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wasserrückhaltevermögen der erfindungsgemäß beschriebenen Polymere in Gipsleimen

Polymer	Wasserrückhaltevermögen (%)
-	73,2
Methylcellulose (Referenz)	98,7
1	95,2
2	95,1
3	98,2

Beispiel 10:

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere in Gipsleim wurde mit Hilfe eines FANN-Rotationsviskosimeters ($r_{\text{Rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$, $r_{\text{Stator}} = 1,7245 \text{ cm}$, $h_{\text{Stator}} = 3,800 \text{ cm}$, $d_{\text{Ringspalt}} = 0,1170 \text{ cm}$, Instrumentenkonstante $K = 300,0$ (Feder F1)) bestimmt. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose gewählt. Es wurden 0,25 g Retardan®P (Verzögerer für Gipse der Firma Tricosal, Illertissen) und 0,75 g Polymer in 245 g Leitungswasser gelöst und anschließend 350 g β -Halbhydrat eingerührt. Die Viskosität des Gipsleims wurde anschließend bei einem Schergradient γ von $10,2 \text{ s}^{-1}$ gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 dargestellt.

- 20 -

Tabelle 5: Viskositäten der mit den erfindungsgemäßen Polymere in Gipsleim

Polymer	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ mPas
-	6,1	350
Methylcellulose (Referenz)	7,6	440
1	11,2	650
2	15,8	910
3	8,2	470

Beispiel 11:

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere von Tonsuspensionen wurde mit Hilfe eines FANN-Rotationsviskosimeters ($r_{\text{Rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$, $r_{\text{Stator}} = 1,7245 \text{ cm}$, $h_{\text{Stator}} = 3,800 \text{ cm}$, $d_{\text{Ringspalt}} = 0,1170 \text{ cm}$, Instrumentenkonstante $K = 300,0$ (Feder F1)) bestimmt. Hierfür wurden 10,0 g Bentonit in 350 mL Leitungswasser suspendiert und anschließend 0,75 g Polymer zugegeben. Die Viskosität der Bentonitsuspension wurde anschließend bei einem Schergradienten von 10.2 s^{-1} gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6:

Polymer	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität mPas
-	0,5	29
1	1,0	60
2	1,0	60
3	1,5	90

Beispiel 12:

Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende wurden nach Vicat (DIN EN 196-3) bestimmt. Hierfür wurden 500 g Zement CEM I 42,5 R mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g Polymer vermischt. Die Mischung wurde
5 homogenisiert und die Zementschlämme anschließend vermessen. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose vermessen. Die ermittelten Erstarrungszeiten sind in Tabelle 7 dargestellt.

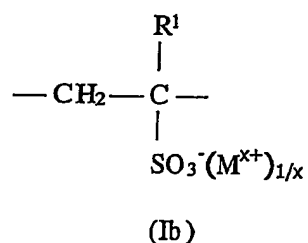
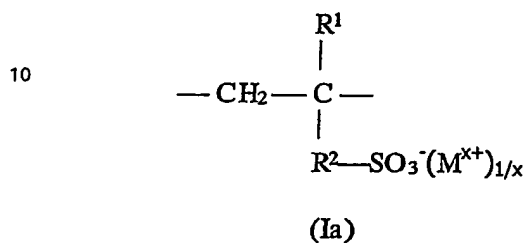
10 Tabelle 7: Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Zementschlämmen bestimmt nach DIN EN 196-3

Polymer	Erstarrungsbeginn (h : min)	Erstarrungsende (h : min)
-	4:00	5:30
15 Methylcellulose (Referenz)	7:00	8:45
1	3:15	4:45
2	4:00	5:00
3	4:45	5:45
20 4	4:15	5:45

Ansprüche

1. Wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren,
dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) 5 bis 93 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (Ia) und/oder (Ib)



mit

R^1 = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl,

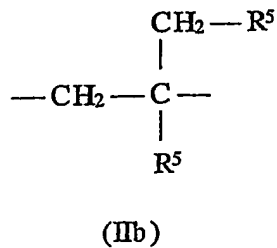
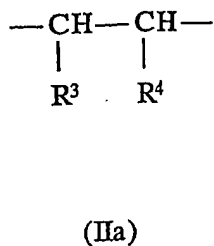
R^2 = C_1 - C_{20} -Alkylen, Carboxy- C_1 - C_{20} -Alkylen,
Carboamido- C_1 - C_{20} -Alkylen oder Phenylen

M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder
driewertigen Metallkation

und

x = 1 bis 3

b) 1 bis 50 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (IIa) und/oder (IIb)



- 23 -

wobei

R^3 und $R^4 = -\text{COO}^-(M^{x+})_{1/x}$ oder zusammen $\begin{array}{c} \text{---C---O---C---} \\ || \quad \quad || \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ sind,

5 $R^5 = -\text{COO}^-(M^{x+})_{1/x}$

$M =$ Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

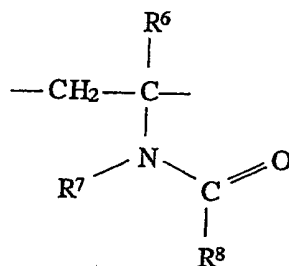
und

$x = 1$ bis 3

10

c) 5 bis 93 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (III)

15



(III)

20

wobei

$R^6 =$ Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl

R^7 und $R^8 =$ Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl oder zusammen $-(CH_2)_y-$ sind sowie

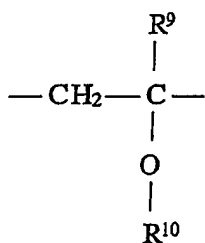
$y = 3$ bis 7

25

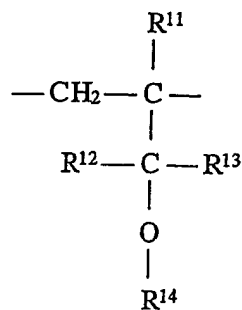
sowie

d) 1 bis 25 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc)

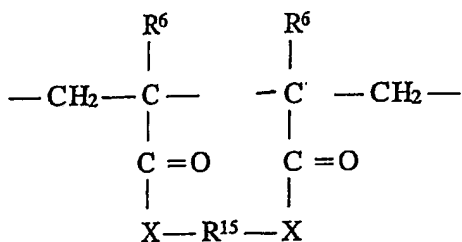
30



(IVa)



(IVb)



(IVc)

mit

$\text{R}^9 =$ Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl

$\text{R}^{10} =$ C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Hydroxyaryl

R^{11} , R^{12} und $\text{R}^{13} =$ Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl und

$\text{R}^{14} =$ Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -Alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl,

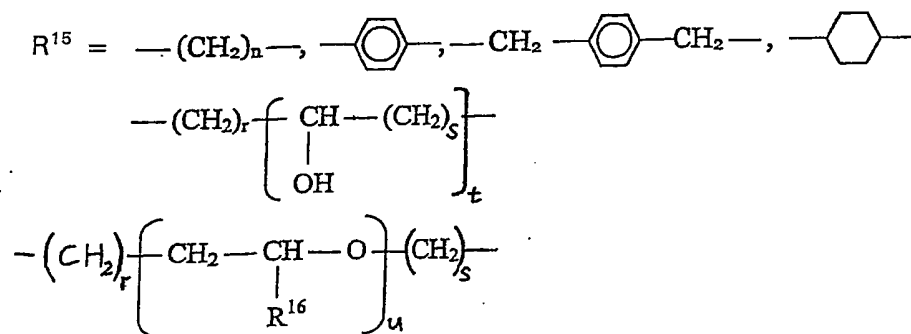
- 25 -

C₆-C₁₀-Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte C₁-C₂₀-Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze

5

10

15



20

 $R^{16} = \text{H}, \text{CH}_3$
 $X = \text{O}, \text{NH}$
 $n = 1 \text{ bis } 6$
 $r, s = 0 \text{ bis } 5$
 $t = 1 \text{ oder } 2$

25

 $u = 1 \text{ bis } 50$

und

wobei R⁶ oben genannte Bedeutung besitzt,

30

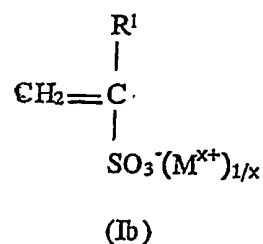
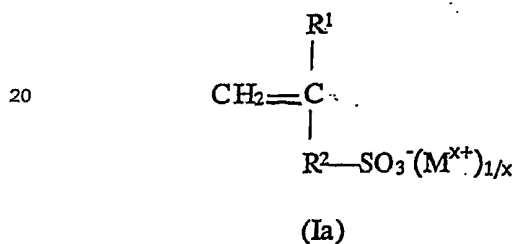
enthalten und dass sich die Komponenten a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren.

- 26 -

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (Ia) $R^1 = \text{Wasserstoff}$ und $R^2 = -\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ bedeuten.
- 5 3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 oder/und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (Ia), (Ib), (IIa) und (IIb) die einwertigen Metallkationen Alkali-Ionen, insbesondere Natrium- und Kalium-Ionen, die zweiwertigen Metallkationen Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen, und die dreiwertigen
10 Metallkationen Aluminium- oder Eisen-Ionen bedeuten.
4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (III) $y = 3$ bis 5 bedeutet.
- 15 5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (IVa) und/oder (IVb) die C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl-, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl-, C_6 - C_{10} -Hydroxylaryl-Reste für R^{10} und R^{14} eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen.
- 20 6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (IVa) R^9 für Wasserstoff und R^{10} für einen C_1 - C_6 -Hydroxylalkyl- oder einen methyl- oder hydroxylterminierten Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -Alkylenoxy-Rest stehen.
- 25 7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (IVb) R^{11} , R^{12} und R^{13} Wasserstoff sowie R^{14} 2,3-Dihydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl-3-sulfonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und
30 Erdalkali-Salze bedeuten.

- 27 -

8. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 83 Gew.-% Struktureinheiten a), 5 bis 48 Gew.-% Struktureinheiten b), 5 bis 53 Gew.-% Struktureinheiten c) und 1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten d) enthalten.
9. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Molekulargewicht von 10.000 bis 3.000.000 g/mol aufweisen.
10. Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht zwischen 100.000 g/mol und 1.000.000 g/mol liegt.
11. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Polymerisation von Monomeren der Formel (Ia) und/oder (Ib)



mit

R^1 = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl,

R^2 = C_1 - C_{20} -Alkylen, Carboxy- C_1 - C_{20} -Alkylen, Carboamido- C_1 - C_{20} -Alkylen oder Phenylen

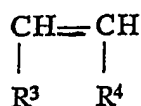
M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

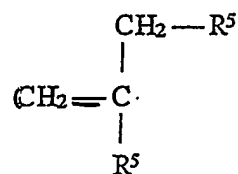
x = 1 bis 3

- 28 -

sowie der Formel (IIa) und/oder (IIb)

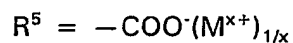
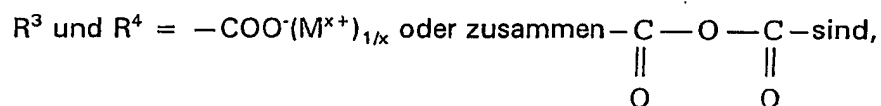


(IIa)



(IIb)

wobei



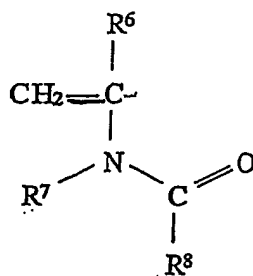
M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder
dreiwertigen Metallkation

und

x = 1 bis 3

sowie

der Formel (III)



(III)

wobei

R^6 = Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl

R^7 und R^8 = Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl oder zusammen
-(CH₂)_y- sind

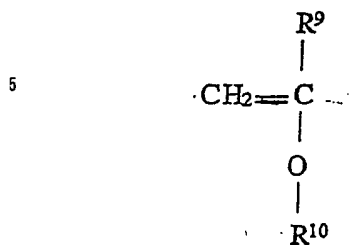
sowie

y = 3 bis 7

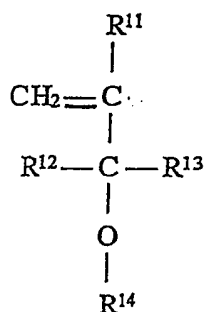
- 29 -

sowie

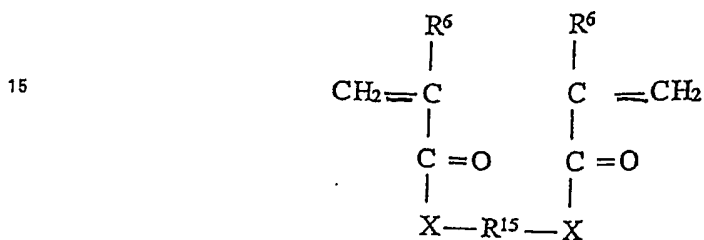
der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc)



(IVa)



(IVb)



(IVc)

mit

 R^9 = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl

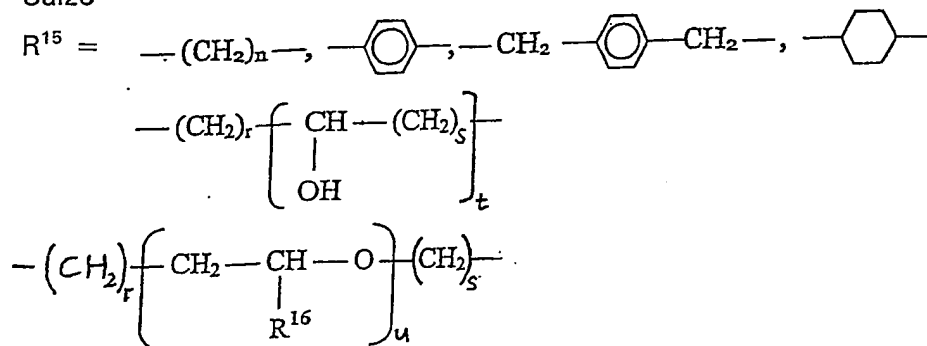
R^{10} = C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Hydroxyaryl

 R^{11} , R^{12} und R^{13} = Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl und

R^{14} = Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- C_2 - C_3 -Alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten), C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_7 - C_{20} -Hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_6 - C_{10} -Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte C_1 - C_{20} -

- 30 -

Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze



$R^{16} = \text{H}, \text{CH}_3$

$X = \text{O}, \text{NH}$

$n = 1 \text{ bis } 6$

$r, s = 0 \text{ bis } 5$

$t = 1 \text{ oder } 2$

$u = 1 \text{ bis } 50$

und

wobei R^6 oben genannte Bedeutung besitzt,

in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen von -5 bis 120°C durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine inverse Emulsionspolymerisation in einem organischen Lösemittel, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan, Toluol, Heptan, Benzol, Petrolether oder Mineralöle in Gegenwart eines Schutzkolloids durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Suspensionspolymerisation in kontinuierlicher organischer Phase mit Hilfe eines wasserlöslichen Initiatorsystems durchführt.

- 31 -

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Fällungspolymerisation mit einem wasserlöslichen C₁-C₅-Alkanol als Lösemittel durchführt.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Gelpolymerisation durchführt, wobei der Monomergehalt der wässrigen Lösung 25 bis 75 Gew.-% beträgt.
- 10 16. Verwendung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die mineralische Bindemittel enthalten, oder für Tonsuspensionen.
- 15 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Baustoffsystems eingesetzt werden.

International Publication No. WO 03/085013 A2

Job No.: 415-96988

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 03/085013 A2

International Patent Classification ⁷ :	C 08 F 220/58 228/02 212/14 226/02 222/02 C 04 B 24/16
International Filing No.:	PCT/EP03/03694
International Filing Date:	April 9, 2003
International Publication Date:	October 16, 2003
Language of Submission:	German
Language of Publication:	German
Priority	
Date:	April 10, 2002
Country:	DE
No.:	102 15 682.4

WATER-SOLUBLE COPOLYMERS BASED ON OLEFINIC SULFONIC ACIDS METHOD
FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

Applicants and/or Inventors (only for US):	Christian Spindler [DE/DE] Marienplatz 25 83512 Wasserburg (DE)
	Johann Plank [DE/DE] Gräfin-Adelheid-Strasse 9 83308 Trostberg (DE)
	Andrea Fenchl [DE/DE] Lederezeile 31 83512 Wasserburg (DE)

Uwe Huber [DE/DE]
Kanalstrasse 10
84518 Garching (DE)

Applicant (for all Designated States with
exception of the US):

SKW Polymers GmbH [DE/DE]
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg (DE)

Designated States (national):

AU, CA, US

Designated States (regional):

European Patent (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR)

Declaration in accordance with Rule 4.17:

Declaration of inventorship (Rule
4.17, item iv) only for US

Published

- without International Search Report and to be republished after receipt of report.

For explanation of the two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Explanatory Notes Pertaining to Code and Abbreviations," given at the beginning of each regular number issue of the Gazette of the PCT.

Description

This invention concerns water-soluble copolymers based on olefinic sulfonic acids, olefinic dicarboxylic acids, vinyl amides and vinyl and/or allyl ethers, which are used as water retention agents, thickeners or anti-segregation agents in gypsum and cement mortars, as are used, for example, in the form of plasters, and also in clay suspensions.

Cement and gypsum mortars are used in the building industry to bond various ceramic materials and surface coverings to the underlying substrate or to cover surfaces (plasters). It is important to keep the mixing water from being drawn out of the mortar by porous substrates by means of capillary forces. This is brought about through the addition of water retention agents.

These agents can either bind the water to themselves through their chemical structure (for example by hydrogen bridge bonds) or can lead to the formation of a dense filter cake of the mortar on the substrate. For example, mixtures of clay and guar are described as water retention agents in EP-A 1 090 889. The publications DE 195 43 304 A1 and US 5,372,642 disclose cellulose derivatives as water retention agents.

Moreover, suspension agents are frequently added to mortars in order to keep the mortar from flowing out of repaired cracks or from vertical surfaces. This is frequently achieved through the addition of cellulose and/or starch derivatives. For instance, suspension agents that contain at least one cellulose and one starch ether are disclosed in EP-A 773 198. Suspension agents that contain the clay mineral hectorite, in addition to cellulose derivatives, are described in EP-A 0 445 653 and DE 195 34 719 A1. Thickener systems that contain at least one ionic or nonionic surfactant in addition to a cellulose ether are known from EP-A 0 630 871.

Suspensions of swellable clays are used in foundation work and earth work to produce soil-supporting liquids in excavations. For example, one may mention here the construction of underground curtain walls, shafts, wells and sunken caissons (see also: F. Weiss, The Stability of Liquid-Supported Earth Walls [in German] in Bauingenieurpraxis 70 (1967)).

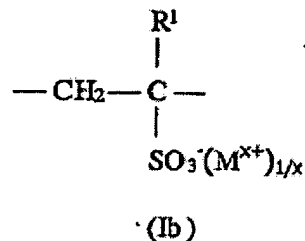
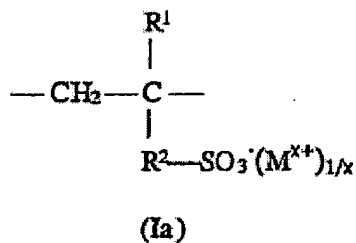
The cellulose derivatives that are used in correspondence with the prior art have the disadvantage that they retard the hardening of cement mortars. However, in many cases this is undesirable, since relatively speedy hardening of the mortar is better for further processing. For this reason it is often necessary to add accelerators to the cement slurries, which, however, is not unproblematic in practice because of the need for exact dispensing.

Therefore, this invention was based on the task of making available water-soluble copolymers that do not have the said disadvantages of the prior art, but rather are technically simple to produce and give the corresponding building material systems good technical application properties in working and hardened state.

This task was solved in accordance with the invention by the copolymers in correspondence with Claim 1.

Specifically, it surprisingly turned out that the water-soluble copolymers in accordance with the invention can be used as water retention agents, thickeners or anti-segregation agents, without increasing the setting and hardening times.

The copolymers in correspondence with this invention consist of at least four structural units (a), (b), (c), and (d). The first structural unit (a) derives from olefinic sulfonic acids of the formulas (Ia) and/or (Ib):



where

R^1 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

R^2 = C_1 - C_{20} -alkylene, carboxy- C_1 - C_{20} -alkylene, carboamido- C_1 - C_{20} -alkylene or phenylene,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation,

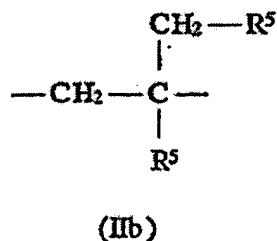
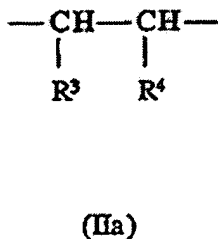
and

$x = 1$ to 3 .

Preferably alkali ions, especially sodium and potassium ions, are used as monovalent metal cations, alkaline earth ions, especially calcium and magnesium ions, are used as divalent metal cations, and aluminum or iron ions are used as trivalent cations. According to a preferred embodiment R^1 in formula (Ia) = hydrogen and $\text{R}^2 = -\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$.

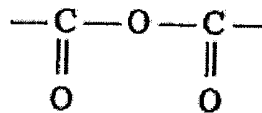
Structural unit (a) derives from monomers such as 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, styrenesulfonic acid, vinylsulfonic acid and methallylsulfonic acid, or their salts. 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and its salts are especially preferred.

The second structural unit (b) corresponds to the formal (IIa) and/or (IIb):



where

R^3 and $R^4 = -COO^-(M^{x=})_{1/x}$ or together they mean



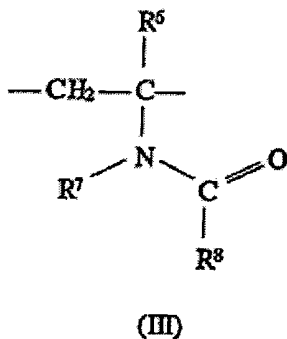
$R^5 = -COO^-(M^{x=})_{1/x}$,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation
and

x = 1 to 3.

Again alkali cations (Na, K) are preferred as monovalent metal cations, alkaline earth cations (Ca, Mg) are preferred as divalent cations, and aluminum and iron ions are preferred as trivalent metal cations.

Possibilities as monomers that form the structure(s) (IIa) and/or (IIb) are preferably maleic acid and its salts and maleic anhydride, but also fumaric acid, itaconic acid or their salts. The third structural unit (c) corresponds to the formula (III):



where

R^6 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

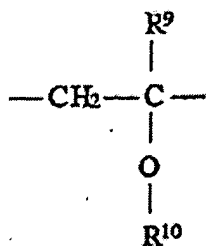
R^7 and R^8 = hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl or together they form $-(CH_2)_y$,

and

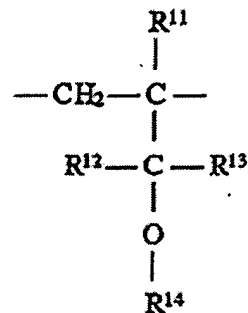
y = 3 to 7, especially 3 to 5.

Preferably N-vinylcaprolactam, N-vinylpyrrolidone, and also N-vinylformamide, N-vinylacetamide and N-methyl-N-vinylacetamide are used as monomers that can form the structural unit (c).

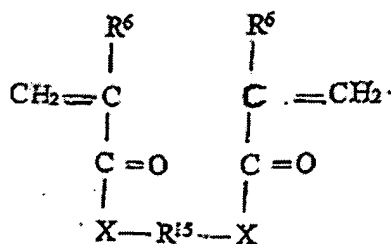
The fourth structural unit (d) corresponds to the formulas (IVa) and/or (IVb) and/or (VIc):



(IVa)



(IVb)



(IVc)

where

R^9 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

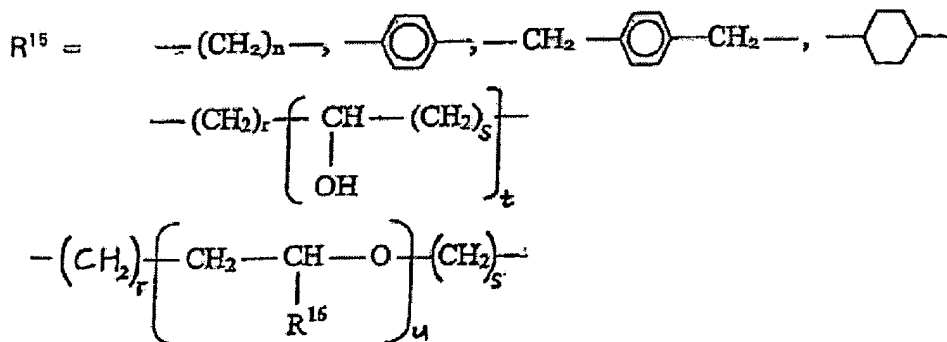
R^{10} = C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units), C_7 - C_{20} -alkylalkyl, C_7 - C_{20} -hydroxylalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl,

R^1 , R^{12} and R^{13} = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl, and

R^{14} = hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units),

C_7 - C_{20} -alkylaryl, C_7 - C_{20} -hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl or

C_1 - C_{20} -alkylenesulfonic acids optionally substituted with hydroxyl groups, for example with 1 to 3 hydroxyl groups, as well as their ammonium, alkali or alkaline earth salts



X = O, NH

n = 1 to 6

r,s = 0 to 5

t = 1 or 2

u = 1 to 50

and

R⁶ has the meaning given above.

According to a preferred embodiment the C₁-C₂₀-hydroxylalkyl, C₇-C₂₀-hydroxylalkylaryl and C₆-C₁₀-hydroxylaryl residues for R¹⁰ and R⁴ in formula (IVa) and/or (IVb) have one or more hydroxyl groups, for example 2 to 5, especially 2 to 3 hydroxyl groups.

In addition, in formula (IVa) R⁹ preferably stands for hydrogen and R¹⁰ for a C₁-C₁₆-hydroxyalkyl or a methyl- or hydroxyl-terminated mono- or poly-C₂-C₃-alkyleneoxy residue.

Finally, in formula (IVb) R¹¹, R¹² and R¹³ preferably mean hydrogen and R¹⁴ preferably means 2,3-dihydroxypropyl, 3-hydroxypropyl or 2-hydroxypropyl-3-sulfonic acid, and their ammonium, alkali and alkaline earth salts.

In the case of the monomers that form the structural units (IVa) hydroxylbutyl vinyl ether, diethylene glycol vinyl ether, vinyl oxobutylene polyethylene glycol (hydroxy- or alkyl-terminated), 2-aminoethyl vinyl ether, glycidyl vinyl ether and butyl or isobutyl vinyl ethers are seen as preferred.

3-Allyloxy-2-hydroxypropane-1-sulfonic acid and its salts, 3-allyloxy-1,2-propanediol, allyl glycidyl ether, alkyl ethyl ether, 2-alkyloxyethanol, and 1,1,1-tris(hydroxymethylpropane)monoallyl ether are preferred as monomers that form the structural unit (IVb).

Possibilities as monomers that form structural unit (IVc) are preferably bisacrylamide and bisacrylic acid esters which can be bonded to each other via alkylidene, phenylene, benzylidene, cyclohexylidene, hydroxylalkylene or oxyalkylene groups.

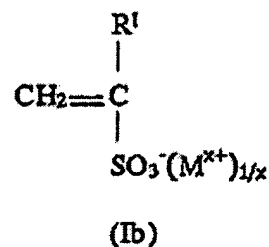
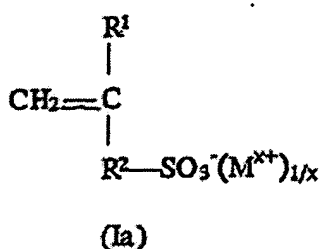
It is important in accordance with the invention that the copolymers contain 5 to 93 wt% of structural units (a), 1 to 50 wt% of structural units (b), 5 to 93 wt% of structural units (c) and 1 to 25 wt% of structural units (d), where components (a) through (d) add up to 100 wt%. Preferably used copolymers contain 40 to 83 wt% structural units (a), 5 to 48 wt% structural units (b), 5 to 53 wt% structural units (c) and 1 to 10 wt% structural units (d) where (a), (b), (c) and (d) add up to 100 wt%.

The number of repeating structural units in the copolymers in accordance with the invention is not restricted. However, it proved to be advantageous to set the number of structural

units so that the copolymers have a molecular weight from 10,000 to 3,000,000 g/mol, especially from 100,000 to 1,000,000 g/mol.

The copolymers in accordance with the invention can be produced by a number of polymerization methods. Polymerization in substance, in solution, in inverse emulsion as well as suspension polymerization in an organic continuous phase, precipitation polymerization and gel polymerization are suitable for preparation of these copolymers. Preferably, polymerization is carried out in solution or by gel polymerization, especially preferably in water as solvent.

The invention thus also concerns a method for producing the copolymers in accordance with the invention, in which a polymerization of monomers of the formula (Ia) and/or (Ib)



where

R^1 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

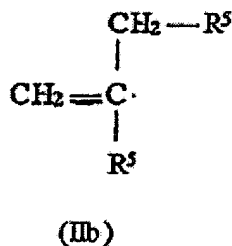
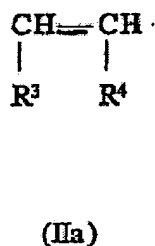
R^2 = C_1 - C_{20} -alkylene, carboxy- C_1 - C_{20} -alkylene, carboamido- C_1 - C_{20} -alkylene or phenylene,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation,

and

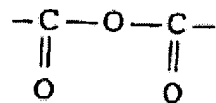
$x = 1$ to 3 , in particular in an amount from 5 to 93 wt%,

and of formulas (IIa) and/or (IIb)



where

R^3 and $\text{R}^4 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$ or together they mean



$\text{R}^5 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$,

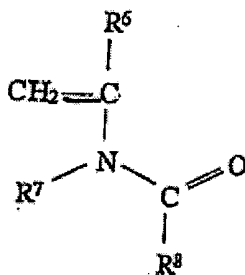
M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation

and

x = 1 to 3, in particular in an amount from 1 to 50 wt%,

and

of formula (III)



(III)

where

R⁶ = hydrogen or C₁-C₅-alkyl,

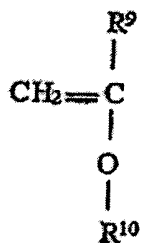
R⁷ and R⁸ = hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl or together they form -(CH₂)_Y-,

and

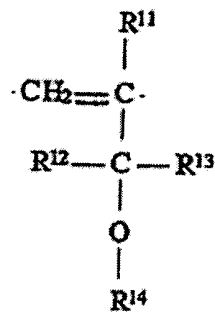
y = 3 to 7, in particular in an amount from 5 to 93 wt%,

and

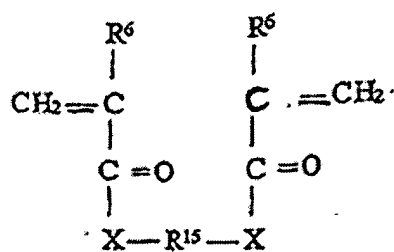
of formula (IVa) and/or (IVb) and/or (IVc), in particular in an amount from 1 to 25 wt%



(IVa)



(IVb)



(IVc)

where

R^9 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

R^{10} = C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units), C_7 - C_{20} -alkylalkyl,

C_7 - C_{20} -hydroxylalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl,

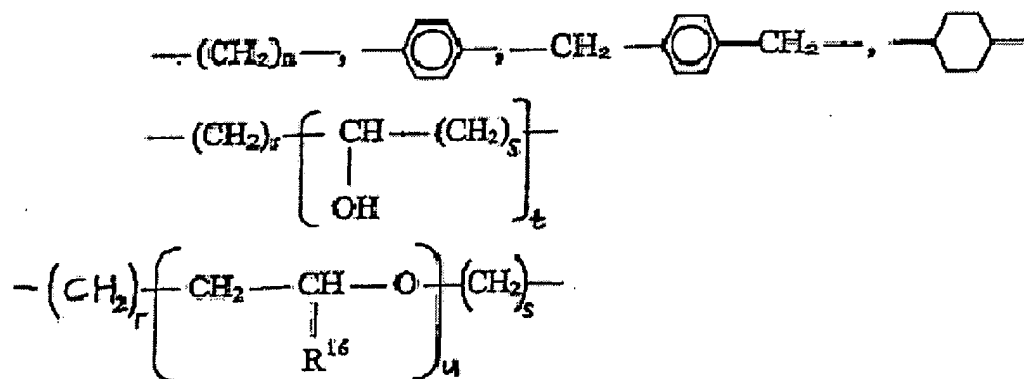
R^1 , R^{12} and R^{13} = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl, and

R^{14} = hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units),

C_7 - C_{20} -alkylaryl, C_7 - C_{20} -hydroxylalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl or

C_1 - C_{20} -alkylenesulfonic acids optionally substituted with hydroxyl groups, for example with 1 to 3 hydroxyl groups, as well as their ammonium, alkali or alkaline earth salts

R^{15}



$X = O, NH$

$n = 1$ to 6

$r, s = 0$ to 5

$t = 1$ or 2

$u = 1$ to 50

and

R^6 has the meaning given above,

in substance or in solution at temperatures from -5 to $120^\circ C$.

For inverse emulsion polymerization of the copolymers in accordance with the invention the monomers are dissolved in an aqueous phase and emulsified with the aid of a protective colloid in a common organic solvent like cyclohexane, toluene, heptane, petroleum ether or mineral oils and initiated with the aid of a commercial initiator that is soluble in organic solvents such as dibenzoyl peroxide or azoisobutyronitrile.

The suspension polymerization in an organic continuous phase differs from inverse polymerization in the initiator that is selected, with a water-soluble initiator system being used. Frequently the polymer particles obtained in this case are larger than in the inverse emulsion polymerization.

If the copolymers in accordance with the invention are synthesized by suspension polymerization, water-soluble C_1 - C_5 -alkanols like methanol, ethanol or tert-butanol are especially suitable as solvents. The latter in particular is preferred because of its low chain transfer constant when polymers with high molecular weight are to be produced. During the precipitation polymerization the polymer precipitates as a powder and can be isolated by simple filtration.

If high molecular weights are supposed to be achieved, gel polymerization is especially well suited. Here the monomer is dissolved in a solvent, with the monomer content of the aqueous solution mostly being 25 to 75 wt%. A high-molecular gel is formed in the polymerization and subsequently can be size-reduced and dried.

All polymerizations are initiated in a temperature range from -5 to 120°C . An initiation temperature between 5 and 90°C is preferred. The reactions can be carried out under normal pressure or elevated pressure. Initiation and polymerization in a protective gas atmosphere is advantageous in some cases.

The polymerization can be initiated in various ways. It can be initiated thermally through suitable initiators, where preferably azo compounds are used in this case. Initiation through photochemical decomposition of suitable initiators is also possible. α -Substituted carbonyl compounds like benzoin or benzyl derivatives are preferably used. A photosensitizer can be added to these light-sensitive initiators as desired.

Many polymerization methods for preparation of the polymer in accordance with the invention lead to high molecular weights. Lower molecular weights are obtained if substances with high chain transfer constants are added to the reaction solution. Polyfunctional amines like tetraethylenepentamine, alcohols like methanol, ethanol or isopropanol, and mercaptans like mercaptoethanol are preferred here. The use of allyl ethers as comonomer likewise results in products with comparably low molecular weights.

In each case according to the method that is used the polymerizations can be quite exothermic. The heat development at the start of polymerization can be reduced through the addition of suitable moderators, with alkylamines being preferably used for this.

The polymer compounds in accordance with the invention are excellently suitable as water retention agents, thickeners or anti-segregation agents for aqueous building material systems that contain mineral binders like cement, lime, gypsum and anhydride, etc., or for clay suspensions, chiefly ones based on bentonite.

The preferred amounts for use of the copolymers in accordance with the invention as a rule are between 0.05 and 5 wt% with respect to the dry weight of the used building material system.

The copolymers in accordance with the invention have excellent water retention, thickening and anti-segregation properties, without lengthening the hardening times.

The following examples are intended to illustrate the invention in more detail.

Examples

Preparation examples

Example 1:

11.9 g calcium hydroxide was suspended in 200 g tap water, 61.3 g AMPS [2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid] and 3.2 g maleic anhydride were added, and the pH was adjusted to 8 with additional calcium hydroxide. Then 7 g N-vinylpyrrolidone and 1.6 g 3-allyloxy-2,3-epoxypropane were added, the reaction solution was flushed with nitrogen and heated to 50°C. After addition of 0.3 g 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidine)dihydrochloride the reaction mixture was stirred for 3 hours at 50°C.

Example 2:

11.9 g calcium hydroxide was suspended in 200 g tap water, 61.3 g AMPS and 1.6 g maleic anhydride were added, and the pH was adjusted to 6 with additional calcium hydroxide. Then 8.6 g N-vinylcaprolactam was added, the reaction solution was flushed with nitrogen and heated to 50°C. After addition of 4.4 g vinyloxybutylene polyethylene glycol (M_w about 500 g/mol) and 0.3 g 2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride the reaction mixture was stirred for 3 hours at 50°C.

Example 3 (gel polymerization):

14.34 g sodium hydroxide was suspended in 200 g tap water, 61.3 g AMPS and 2.9 g maleic anhydride were added, and the pH was adjusted to 8 with additional sodium hydroxide.

Then 15 g N-vinylacetamide and 21.3 g N-vinylformamide were added, the reaction solution was flushed with nitrogen and heated to 55°C. After addition of 4.6 g of a 40% solution of 3-allyl-2-hydroxypropanesulfonic acid sodium salt and 0.3 g 2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride the reaction mixture was allowed to stand for 3 hours at 55°C.

Example 4:

64 g calcium hydroxide was suspended in 800 g tap water, 245 g AMPS and 23 g maleic anhydride were added, and the pH was adjusted to 8 with additional calcium hydroxide. Then 34 g N-vinylcaprolactam was added, the reaction solution was flushed with nitrogen and heated to 60°C. After addition of 6 g hydroxybutyl vinyl ether and 1.2 g 2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride the reaction mixture was stirred for 3 hours at 60°C.

Example 5:

11.6 g calcium hydroxide was suspended in 200 g tap water, 61.3 g AMPS and 1.2 g maleic anhydride were added, and the pH was adjusted to 8 with additional calcium hydroxide. Then 25.8 g N-vinylcaprolactam and 1.4 g methylenebisacrylamide were added, the reaction solution was flushed with nitrogen and heated to 62°C. After addition of 0.6 g tetraethylenepentamine and 0.85 g sodium persulfate the reaction mixture was stirred for 3 hours at 60°C.

Application examples:

The copolymers in accordance with the invention were investigated with regard to their suitability as anti-segregation agents, thickeners, and water retention agents for gypsum size, cement slurries and clay suspensions.

Example 6:

Effect of the polymers in accordance with the invention as anti-segregation agents for cement slurries was determined in accordance with DIN EN 480-4. For this 1500 g cement CEM I 42.5 R was mixed with 900 g tap water and 7.5 g polymer, 900 mL was poured into a measurement cylinder, the bleed water was drawn off after certain times and its weight in g determined. The following accumulated values were obtained (Table 1):

Table 1. Bleed water values for CEM I 42.5 R cement (w/z = 0.6; 0.5 wt% polymer with respect to cement)

Polymer	① Blutwasser (g) nach		
	10 min	60 min	120 min
-	3,9	75,1	134,4
1	0,1	0,2	0,2
2	0,2	0,2	0,2
3	0,2	0,2	0,2
4	0,7	0,8	0,8

Key: 1 Bleed water (g) after

Example 7:

The polymers in accordance with the invention are likewise suitable as water retention agents for cement slurries. The water retention behavior of cement slurries treated with the polymers in accordance with the invention were determined in accordance with DIN 18 555. 350 g CEM I 42.5 R cement was mixed with 210 g tap water and 2.5 g polymer and homogenized. The results are given in Table 2.

Table 2. Water retention capacity of polymers described in accordance with the invention in CEM I 42.5 R cement slurries

Polymer	① Wasserrückhaltevermögen (%)
-	64,8
1	98,2
2	98,4
3	99,0
4	97,8
5	89,5

Key: 1 Water retention capacity (%)

Example 8:

The thickener activity of the polymers in accordance with the invention for cement slurries was determined with the help of the flow test. A commercial methylcellulose was chosen as reference. 0.75 g was dissolved in 180 g tap water and then 300 g cement CEM I 42.5 R was

added. The slurries were left to stand for 60 seconds and then intensively stirred for 120 seconds. The slurries were poured into a Vicat ring on a glass plate ($H = 40 \text{ mm}$, $d_{\text{small}} = 65$, $d_{\text{large}} = 75 \text{ mm}$) up to the edge. The Vicat ring was raised 2 cm and held for about 5 seconds above the outflowing slurry. The diameter of the slurry that flowed out was measured at two perpendicular axes. The measurement was repeated once. The arithmetic mean of all four measurement values gives the flow measure. The resulting values are summarized in Table 3.

Table 3: Flow measure of CEM I 42.5 R cement slurries treated with the polymers in accordance with the invention.

Polymer	① Fließmaß cm
-	26,0
Methylcellulose ① (Referenz)	22,0
1	19,5
2	21,5
3	20,0
5	23,0

Key: 1 Flow measure, cm
2 (Reference)

Example 9:

The polymers in accordance with the invention are suitable as water retention agents for gypsum pastes. The water retention behavior of gypsum pastes treated with the polymers in accordance with the invention was determined in accordance with DIN 18 555. 350 g β -hemihydrate was mixed with 210 g tap water, 0.25 g Retardan®P (retarder for gypsum from the Tricosal Co., Illertissen) and with 2.5 g polymer and homogenized. The results were compared to a commercial methylcellulose. The measurement results are given in Table 4.

Table 4. Water retention behavior of the described polymers in accordance with the invention in gypsum pastes

Polymer	① Wasserrückhaltevermögen (%)
-	73,2
Methylcellulose ② (Referenz)	98,7
1	95,2
2	95,1
3	98,2

Key: 1 Water retention capacity (%)
2 Reference

Example 10:

The thickening activity of the polymers in accordance with the invention in gypsum pastes was determined with the help of an FANN rotary viscometer ($r_{\text{rotor}} = 1.8415 \text{ cm}$, $r_{\text{stator}} = 1.7245 \text{ cm}$, $h_{\text{stator}} = 3.800 \text{ cm}$, $d_{\text{ring gap}} = 0.1170 \text{ cm}$, instrument constant $K = 300.0$ (F1 torsion spring)). Commercial methylcellulose was chosen as reference. 0.25 g Retardan®P (retardant for gypsums made by the Tricosal Co., Illertissen) and 0.75 g polymer were dissolved in 245 g tap water and then 350 g β -hemihydrate were stirred in. The viscosity of the gypsum paste was then measured at a shear gradient $\dot{\gamma}$ of 10.2 sec^{-1} . The resulting values are given in Table 5.

Table 5. Viscosities of gypsum paste with the polymers in accordance with the invention.

Polymer	① Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	② Viskosität bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ mPas
-	6,1	350
Methylcellulose ③ (Referenz)	7,6	440
1	11,2	650
2	15,8	910
3	8,2	470

Key: 1 Shear stress at $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ sec}^{-1}$, Pa
2 Viscosity at $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ sec}^{-1}$, mPa·sec
3 (Reference)

Example 11:

The thickening activity of the polymers in accordance with the invention in clay suspension was determined with the aid of an FANN rotary viscometer ($r_{\text{rotor}} = 1.8415 \text{ cm}$, $r_{\text{stator}} = 1.7245 \text{ cm}$, $h_{\text{stator}} = 3.800 \text{ cm}$, $d_{\text{ring gap}} = 0.1170 \text{ cm}$, instrument constant $K = 300.0$ (F1 torsion spring)). For this 10.0 g bentonite was suspended in 350 mL tap water and then 0.75 g polymer was added. The viscosity of the bentonite suspension was then measured at a sheer gradient of 10.2 sec^{-1} . The values that were obtained are given in Table 6.

Table 6

Polymer	Schubspannung bei ① $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	② Viskosität mPas
-	0,5	29
1	1,0	60
2	1,0	60
3	1,5	90

Key: 1 Sheer stress at $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ sec}^{-1}$, Pa
2 Viscosity at $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ sec}^{-1}$, mPa·sec

Example 12:

The beginning and end of solidification was determined in accordance with Vicat (DIN EN 196-3). For this 500 g cement CEM I 42.5 R was mixed with 210 g tap water and 2.5 g polymer. The mixture was homogenized and the cement slurry was then tested. A commercial methylcellulose was tested as reference. The measured solidification times are given in Table 7.

Table 7. Beginning and end of solidification of cement slurries treated with the polymers in accordance with invention, in accordance with DIN EN 196-3

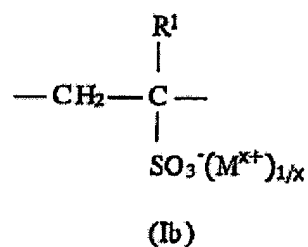
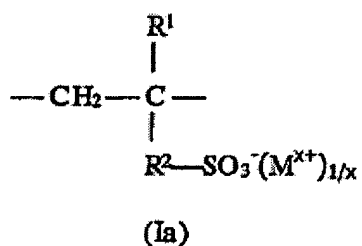
Polymer	Erstarrungsbeginn ① (h : min)	② Erstarrungsende (h : min)
-	4:00	5:30
Methylcellulose ③ (Referenz)	7:00	8:45
1	3:15	4:45
2	4:00	5:00
3	4:45	5:45
4	4:15	5:45

Key: 1 Beginning of solidification (h:min)
 2 End of solidification (h:min)
 3 (Reference)

Claims

1. Water-soluble copolymers based on olefinic sulfonic acids, which is characterized by the fact that they contain

a) 5 to 93 wt% structural units of the formulas (Ia) and/or (Ib)



where

R^1 = hydrogen or $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl,

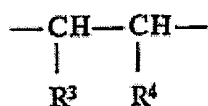
R^2 = $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylene, carboxy- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylene, carboamido- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylene or phenylene,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation,

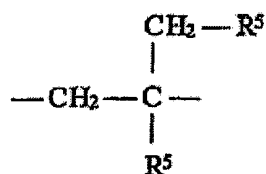
and

$x = 1$ to 3 ,

b) 1 to 50 wt% structural units of the formula (IIa) and/or (IIb)



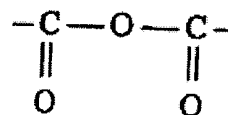
(IIa)



(IIb)

where

R^3 and $\text{R}^4 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$ or together they mean

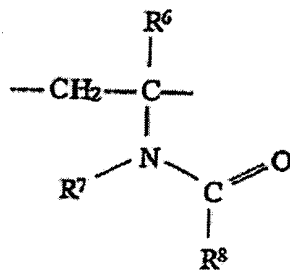


$\text{R}^5 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation
and

x = 1 to 3,

c) 5 to 93 wt% structural units of the formula (III)



(III)

where

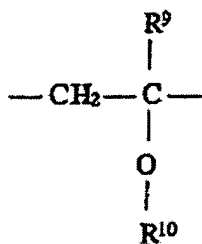
R^6 = hydrogen or $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl,

R^7 and R^8 = hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkyl or together represent $-(\text{CH}_2)_y\text{---}$,

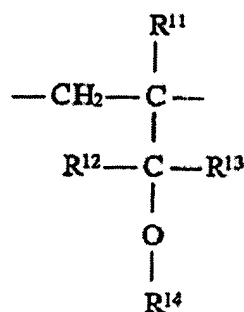
y = 3 to 7

and

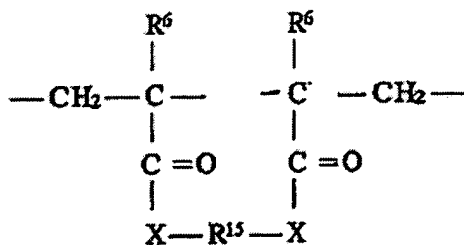
d) 1 to 25 wt% structural units of the formulas (IVa) and/or (IVb) and/or (IVc)



(IVa)



(IVb)



(IVc)

where

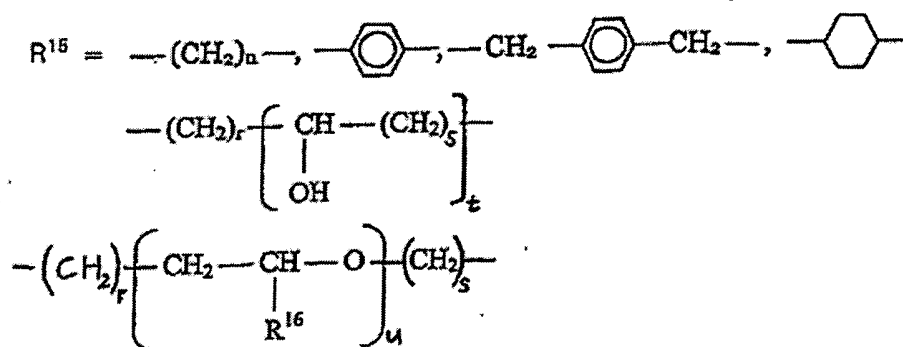
R^9 = hydrogen or $\text{C}_1\text{--C}_5$ -alkyl,

R^{10} = $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -aminoalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -hydroxyalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- $\text{C}_2\text{--C}_3$ -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units), $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -alkylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -hydroxylalkylaryl, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -hydroxyaryl,

R^1 , R^{12} and R^{13} = hydrogen or $\text{C}_1\text{--C}_5$ -alkyl, and

R^{14} = hydrogen, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -aminoalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -hydroxyalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- $\text{C}_2\text{--C}_3$ -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units), $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -alkylaryl, $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ -hydroxyalkylaryl, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -hydroxyaryl or

$\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -alkylenesulfonic acids optionally substituted with hydroxyl groups, for example with 1 to 3 hydroxyl groups, as well as their ammonium, alkali or alkaline earth salts



X = O, NH

n = 1 to 6

r, s = 0 to 5

t = 1 or 2

u = 1 to 50

and

where R^6 has the meaning given above,

and that the components (a) through (d) add up to 100 wt%.

2. Copolymers as in Claim 1, which is characterized by the fact that in formula (Ia) $R^1 =$ hydrogen and $R^2 = \text{---CH-NH-C(CH}_3)_2\text{---CH}_2\text{---}$.

3. Copolymers as in one of Claims 1 and/or 2, which is characterized by the fact that in formulas (Ia), (Ib), (IIa) and (IIb) the monovalent metal cations mean alkali ions, in particular sodium and potassium ions, the divalent metal cations being alkaline earth ions, in particular calcium and magnesium ions, and the trivalent metal cations mean aluminum or iron ions.

4. Copolymers as in Claim 1 to 3, which is characterized by the fact that in formula (III) $y = 3$ to 5.

5. Copolymers as in one of Claims 1 to 4, which is characterized by the fact that in formula (IVa) and/or (IVb) the $\text{C}_1\text{---C}_{20}$ -hydroxyalkyl, $\text{C}_7\text{---C}_{20}$ -hydroxyalkylaryl, $\text{C}_6\text{---C}_{10}$ -hydroxyaryl residues for R^{10} and R^{14} have one or more hydroxyl groups.

6. Copolymers as in one of Claims 1 to 5, which is characterized by the fact that in formula (IVa) R^9 stands for hydrogen and R^{10} stands for a $\text{C}_1\text{---C}_6$ -hydroxyalkyl or a methyl- or hydroxyl-terminated mono- or poly- $\text{C}_2\text{---C}_3$ -alkyleneoxy residue.

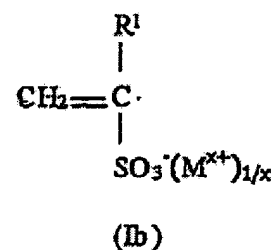
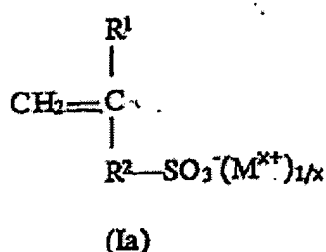
7. Copolymers as in one of Claims 1 to 6, which is characterized by the fact that in formula (IVb) R^{11} , R^{12} and R^{13} mean hydrogen and R^{14} means 2,3-dihydroxypropyl, 3-hydroxypropyl or 2-hydroxypropyl-3-sulfonic acid and their ammonium, alkali and alkaline earth salts.

8. Copolymers as in one of Claims 1 to 7, which is characterized by the fact that they contain 40 to 83 wt% structural units (a), 5 to 48 wt% structural units (b), 5 to 53 wt% structural units (c) and 1 to 10 wt% structural units (d).

9. Copolymers as in one of Claims 1 to 8, which is characterized by the fact that they have a molecular weight from 10,000 to 3,000,000 g/mol.

10. Copolymers as in Claim 9, which is characterized by the fact that the molecular weight lies between 100,000 g/mol and 1,000,000 g/mol.

11. A method for producing the copolymers as in Claims 1 to 10, which is characterized by the fact that a polymerization of monomer of formula (Ia) and/or (Ib)



where

R^1 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

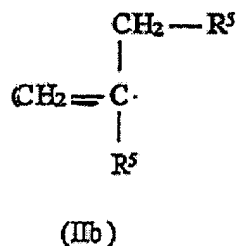
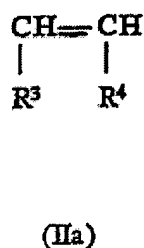
R^2 = C_1 - C_{20} -alkylene, carboxy- C_1 - C_{20} -alkylene, carboamido- C_1 - C_{20} -alkylene or phenylene,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation,

and

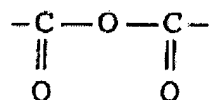
$x = 1$ to 3 ,

and of formula (IIa) and/or (IIb)



where

R^3 and $\text{R}^4 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$ or together they mean

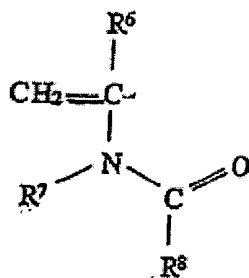


$\text{R}^5 = -\text{COO}^-(\text{M}^{x=})_{1/x}$,

M = hydrogen, ammonium or a mono-, di- or trivalent metal cation
and

x = 1 to 3,

and of the formula (III)



(III)

where

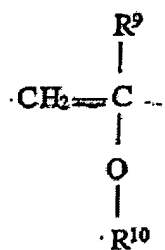
R⁶ = hydrogen or C₁-C₅-alkyl,

R⁷ and R⁸ = hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl or together represent -(CH₂)_y-,

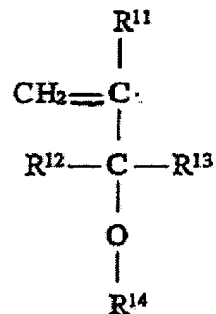
and

y = 3 to 7,

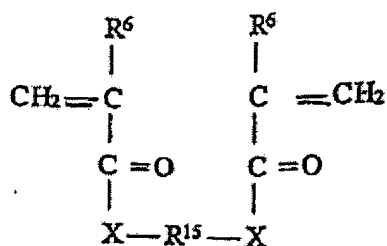
and of formulas (IVa) and/or (IVb) and/or (IVc)



(IVa)



(IVb)



(IVc)

where

R^9 = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl,

R^{10} = C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units), C_7 - C_{20} -alkylalkyl,

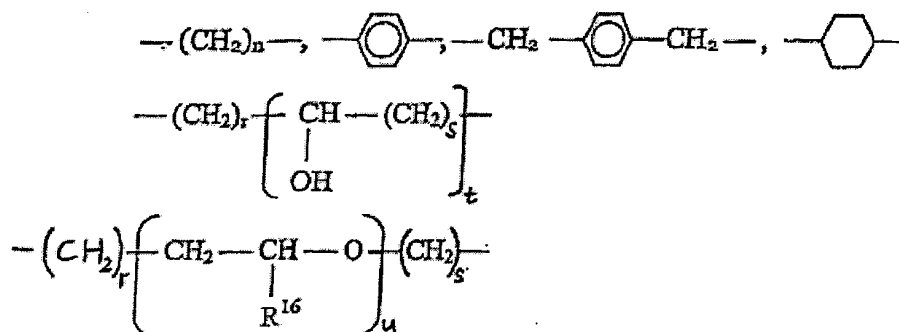
C_7 - C_{20} -hydroxylalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl,

R^1 , R^{12} and R^{13} = hydrogen or C_1 - C_5 -alkyl, and

R^{14} = hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{10} -aminoalkyl, C_1 - C_{20} -hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -alkyl or hydroxyl-terminated mono- or poly- C_2 - C_3 -alkyleneoxy (with 1 to 400 alkyleneoxy units),

C_7 - C_{20} -alkylaryl, C_7 - C_{20} -hydroxyalkylaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -hydroxyaryl or

C_1 - C_{20} -alkylenesulfonic acids optionally substituted with hydroxyl groups, for example with 1 to 3 hydroxyl groups, as well as their ammonium, alkali or alkaline earth salts

R¹⁵

X = O, NH

n = 1 to 6

r, s = 0 to 5

t = 1 or 2

u = 1 to 50

and

R⁶ has the meaning given above,

is carried out in substance or in solution at temperatures from -5 to 120°C.

12. A method as in Claim 11, which is characterized by the fact that an inverse emulsion polymerization is carried out in an organic solvent chosen from the group cyclohexane, toluene, heptane, benzene, petroleum ether or mineral oils in the presence of a protective colloid.

13. A method as in Claim 11, which is characterized by the fact that a suspension polymerization is carried out in a continuous organic phase with the aid of a water-soluble initiator system.

14. A method as in Claim 11, which is characterized by the fact that a precipitation polymerization is carried with a water-soluble C₁-C₅-alkanol as solvent.

15. A method as in Claim 11, which is characterized by the fact that a gel polymerization is carried out, where the monomer content of the aqueous solution is 25 to 75 wt%.

16. The use of the copolymers as in Claims 1 to 10 as water retention agents, thickeners or anti-segregation agents for aqueous building material systems that contain mineral binders or for clay suspensions.

17. A use as in Claim 16, which is characterized by the fact that they are used in an amount from 0.05 to 5 wt%, with respect to the dry weight of the building material system.